

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000782 A1

(51) 国際特許分類: C07C 67/03, 69/24, B01J
21/06, 21/08, 27/18, 37/08 // C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009250

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 23 日 (23.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-186045 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003) JP
特願 2003-390092
2003 年 11 月 20 日 (20.11.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目
10 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田 智史 (FU-
RUTA, Satoshi) [JP/JP]; 〒3350026 埼玉県戸田市新曽
南三丁目 17 番 35 号 株式会社ジャパンエナジー
内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号 赤坂オ
フィスハイツ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF ESTERS THROUGH TRANS- ESTERIFICATION

(54) 発明の名称: エステル交換反応によるエステルの製造方法

(57) Abstract: Provided is a process for the production of esters through transesterification in which the transesterification can pro-
ceeds under an approximately ordinary pressure and be completed in a short reaction time. It has been found that transesterification
of a starting ester with an alcohol can proceed by the contact of the starting ester and the alcohol with a catalyst containing (A)
amorphous zirconium oxide and (B) an oxide of a group III element, an oxide of a group V element and/or an oxide of a group IV
element except zirconium and hafnium. In this case, it is preferable that a starting ester in a liquid state and an alcohol in a gaseous
phase be brought into contact with a catalyst containing the components (A) and (B), while the starting ester be an oil and/or a fat
and the alcohol be methanol or ethanol. The oxide of a group IV element except zirconium and hafnium is preferably an oxide of
titanium, silicon, germanium, tin, or the like.

(57) 要約: エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を進行させることができるエス
テル交換反応によるエステルの製造方法を提供する。原料エステルとアルコールを、(A) 非晶質ジルコニウム酸
化物と、(B) III 族元素の酸化物、V 族元素の酸化物、および/またはジルコニウム、ハフニウム以外の IV
族元素の酸化物を含む触媒に接触させることによりエステル交換反応が進むことを見出した。この場合に、液相状
態の原料エステルと気相状態のアルコールを前記の (A)、(B) 成分を含む固体酸触媒に接触させること、原料
エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールであることが好ましい。ジルコニウム、ハフ
ニウム以外の IV 族元素の酸化物としては、チタン、珪素、ゲルマニウム、スズなどの酸化物が好ましい。

WO 2005/000782 A1

明細書

エステル交換反応によるエステルの製造方法

5 技術分野

本発明は、トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリドなどの原料エステルから、エステル交換反応により脂肪酸エステルなどのエステルを製造する方法に関する。

10 背景技術

エステル交換反応は、例えば、脂肪酸とグリセリンのエステルである油脂を原料として、脂肪酸エステルを製造するために用いられる。触媒としては、苛性ソーダなどのアルカリ触媒、亜鉛触媒、リパーゼなどが用いられる。また、触媒を添加せずに超臨界状態で反応行わせることも提案されている（特開平 9-235573 号公報、特開平 7-197047 号公報、特開 2000-143586 号公報）。

発明の開示

苛性ソーダなどのアルカリ触媒を用いた場合には、反応時間が長く、また、反応後に触媒の分離工程が必要となる。また、原料が遊離脂肪酸を大量に含む場合には、それを除去するための前処理が必要である。あるいは、鹼化反応が起こるためエステル交換反応が進まないなどの課題があった。亜鉛触媒を用いた場合や超臨界状態の反応では、一般に、5 MPa ～ 8 MPa のような高圧下で反応を行う必要があった。

25 本発明は、エステル交換反応を、短い反応時間で、かつ、常圧程度の圧力下で反応を進行させることができるエステル交換反応によるエステルの製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、原料エステルとアルコールを、(A)非晶質ジルコニウム酸化物と、(B) I I I 族元素の酸化物、V 族元素の酸化物、および／またはジルコニウム、

ハフニウム以外の I V 族元素の酸化物を含む触媒に接触させることによりエステル交換反応が促進されることを見出した。この場合に、液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを、上記の (A)、(B) 成分を含む固体酸触媒に接触させること、原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノールであることが好ましい。(A) 成分の非晶質ジルコニウム酸化物の含有量は、触媒重量に対し 10～99 重量%、特に 40～99 重量%であることが好ましい。(B) 成分のジルコニウム、ハフニウム以外の I V 族元素酸化物としては、チタン、珪素、ゲルマニウム、スズなどの酸化物が好ましい。また、(B) 成分が I I I 族元素と V 族元素の酸化物で構成される場合は、I I I 族元素と V 族元素の酸化物の合計の含有量が元素換算でジルコニウム元素重量に対し 0.5 重量%以上であり、(A) 成分の非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が触媒重量に対し 10～99 重量%であることが好ましい。非晶質ジルコニウム酸化物の結晶化温度は 450℃以上であることが好ましい。

触媒中の I I I 族元素の酸化物がアルミニウムの酸化物であり、その含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で 40～1 重量%であること、または、触媒中の V 族元素の酸化物がりん酸化物であり、りん酸化物の含有量が、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で 8～0.8 重量%であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

20 [原料エステル]

本発明に用いられる原料エステルは、エステル化合物を主成分とするものであればよく、多価エステルでもよい。特に飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸（カルボン酸の炭素数が 8～24 程度）のグリセリドが好ましく用いられる。具体的には油脂類といわれるトリグリセリドが好ましく用いられる。このような油脂類としては、大豆油、ヤシ油、オリーブ油、ラッカセイ油、棉実油、ゴマ油、パーム油、ひまし油などの植物性油脂や、牛脂、豚脂、馬脂、鯨油、イワシ油、サバ油などの動物性油脂があげられる。原料エステル中に遊離脂肪酸を 0 重量%～30 重量%、特に 1 重量%～20 重量%含んでいてもよい。

[アルコール]

本発明に用いられるアルコールとしては、炭素数が1から3のアルコール、特には、メタノール、エタノールが好ましく用いられるが、多価アルコールでもよい。

〔触媒〕

- 5 本発明で用いる触媒は、非晶質のジルコニウム酸化物を主成分とし、ジルコニウム酸化物の含有量は、(B)成分としてI I I族元素の酸化物および／またはV族元素の酸化物を含む触媒の場合には10～99重量%、好ましくは40～99重量%、さらには80～98重量%がより好ましい。また、(B)成分の1種としてジルコニウム、ハフニウム以外のI V族元素の酸化物を含む触媒の場合には、
10 ジルコニウム酸化物の含有量は10～95重量%、特には40～80重量%がより好ましい。ここで、ジルコニウム酸化物とは、水和酸化物の形態の場合も含む。非晶質であるとは、X線回折(XRD)により、回折ピークが実質的にないことである。具体的には、回折ピークの強度が検出限界以下であるか、または、結晶性ジルコニウム酸化物による回折強度を100とした場合に、2以下のピークしか
15 検出されないことである。

- 本発明で用いる触媒は、(B)成分としてジルコニウム、ハフニウム以外のI V族元素の酸化物を含むことができるが、このような酸化物としては、酸化チタン、酸化珪素などを用いることができる。酸化チタンの場合、触媒中での含有量は5～90重量%、特には10～60重量%が好ましく、また、酸化珪素の場合の含有量は1～20重量%、特には、2～10重量%が好ましい。触媒成分としてI
20 ～I I族、V I～V I I族の元素の含有量は合計で1重量%以下、特には0.2重量%以下と実質的に含まれていないことが好ましい。また、必要に応じてV I I I族元素を触媒100重量部に対して0.1～5重量部添加してもよく、この他にホウ素、アルミニウム酸化物、イットリウム酸化物、ランタノイド系列元素
25 酸化物などをバインダーとして使用しても構わない。

また、本発明で用いる触媒の(B)成分としては、I I I元素またはV族元素の酸化物も有効であり、これらをジルコニウム元素重量に対し、元素換算で0.5重量%以上含む。

I I I族元素の酸化物としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリ

ウム、イットリウムなどの酸化物を用いることができる。I I I 族元素の酸化物の含有量は、元素重量比として、ジルコニウム元素の $1/3$ 以下が好ましく、アルミニウム酸化物の場合には、ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で $40 \sim 1$ 重量%、望ましくは $30 \sim 1$ 重量%、より望ましくは $25 \sim 1$ 重量%含むことが好ましい。

含有されている I I I 族元素の酸化物は、触媒表面上に酸化ジルコニウムと共に露出しており、I I I 族元素酸化物によって酸化ジルコニウムの結晶成長が抑制される形態で触媒に含有されることが好ましい。これにより後述のように酸化ジルコニウムの結晶化温度は 450°C 以上となることが好ましい。I I I 族元素酸化物が少なすぎると酸化ジルコニウムの結晶成長が促進され、多すぎると I I I 族元素によって酸化ジルコニウムの多くの表面が覆われてしまうため、触媒活性は低下すると考えられる。ジルコニウム、ハフニウム以外の I V 族元素の酸化物も酸化ジルコニウムに対して I I I 族元素酸化物について述べたと同様に作用すると考えられる。

V 族元素の酸化物としては、りん、砒素、アンチモン、ビスマスなどの酸化物を用いることができる。含有量は、元素重量比として、ジルコニウム元素の $1/5$ 以下が好ましく、りん酸化物の場合にはジルコニウム元素重量に対して、元素換算で $8 \sim 0.8$ 重量%、特には $6 \sim 1$ 重量%含むことが好ましい。

含有されている V 族元素の酸化物は、りん酸化物が触媒表面を単分子層で覆うことが好ましい。触媒は I I I 族元素酸化物、I V 族元素酸化物および V 族元素酸化物を組合わせて含有していてもよい。いずれの場合に於いても、酸化ジルコニウムの結晶成長が抑制されており、酸化ジルコニウムの結晶化温度が 450°C 以上、特には 500°C 以上、さらには 550°C 以上であることが好ましい。通常は 900°C 以下である。結晶化温度は、熱天秤—示差熱 (TG-DTA) 分析に於いて、室温から加熱し、重量変化は生じないまま生じる発熱ピークのピーク温度として測定することができる。

触媒成分として前記した (A)、(B) 成分および V I I I 族元素以外の元素の含有量は合計で 1 重量%以下、特には 0.2 重量%以下と実質的に含まれていないことが好ましい。必要に応じて V I I I 族元素を触媒 100 重量部に対して $0.$

1～5重量部添加してもよい。

本発明で用いる触媒の平均粒径は $2\sim 200\mu\text{m}$ 、特には $4\sim 40\mu\text{m}$ が好ましく、比表面積は $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、特には $150\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、また、中央細孔直径 $D50$ は $2\sim 10\text{nm}$ 、特には $2\sim 8\text{nm}$ が好ましい。

- 5 なお、比表面積、中央細孔直径は、窒素吸脱着法により測定できる。
また、触媒を成形する際にはバインダーとして γ 、 η 等の結晶性を有するアルミナ等を使用しても良い。

- 10 本発明で用いる触媒となる(A)成分および(B)成分を含む複合酸化物粉体は、一般に入手可能であり、例えば、第一稀元素化学株式会社から購入することができる。なお、エステル交換反応用触媒となる複合酸化物粉体として、チタン酸化物とシリコン、スズなどのチタン以外のI-V族元素酸化物を含む複合酸化物粉体を用いることもできる。

〔エステル交換反応〕

- 15 反応温度は、原料エステルが液相状態にあり、アルコールが気相状態となる温度であり、具体的には、 100°C 以上、特には $150\sim 350^\circ\text{C}$ が好ましい。反応圧力は特に限定されない。 $0.05\sim 0.2\text{MPa}$ 程度の大気圧においても十分に反応は進行するが、反応圧力としては、 $0.1\sim 4\text{MPa}$ 、特には $0.1\sim 3\text{MPa}$ が好ましい。いわゆる超臨界状態で反応させてもよい。反応時間も限定されるものではないが、バッチ式反応において $0.1\sim 1$ 時間程度、流通式反応
20 においては、 WHSV （重量空間速度） $0.5\sim 5/\text{時}$ 程度で生成物を十分に得ることができる。本反応により製造されたエステルは、触媒との分離の容易さから、液相で得られることが好ましい。反応形式は、バッチ式、流動式などを用いることができる。本発明の触媒は、固定床として用いることが好ましく、生成物には含まれることなく、分離回収される。

25

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

触媒として用いた第一稀元素化学株式会社製の複合酸化物の性状を表1にまと

める。また、比較のために、酸化ジルコニウム粉末（英国MEL社製試薬）を400℃で2時間空気中で焼成したもの（Z-1）を用いた。なお、X線回折ピークの有無は、理学電子製RAD-1C（CuK α 、管電圧30kV、管電流20mA）でスキャン速度4°/分、スキャン幅0.02°で回折ピークが検出限界を超えるピークが検出されたかの有無で決定した。検出限界を超えるピークがない場合、または、焼成した酸化ジルコニウム粉末（Z-1）のピーク強度を100として、2以下のピークしかない場合は、ピークはないとした。

これらの酸化物を触媒とし触媒4gを、上下方向長さ50cm、内径1cmの固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油（関東化学製）とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後4時間また20時間の時点で測定した。反応条件は、大気圧下、反応温度：200℃、大豆油の原料流量：3.0g/時、メタノールの原料流量：4.4g/時、WHSV：1.85/時とした。

エステル交換反応の実験結果を表1に示す。実験例1～6の複合酸化物を触媒として用いた場合に転化率が高く、特に、非晶質ジルコニウム酸化物を含む複合酸化物を触媒として用いた実施例を示す、実験例2～6の場合にさらに高い転化率であることがわかる。

表 1

実験例	1	2	3	4	5	6	7
酸化物 番号	I-1454	D-1564	I-1455	D-1514	D-1515	I-1457	Z-1
組成 (重量%)							
ZrO ₂	93.08	82.1	70.22	50.02	14.12	95.73	100
TiO ₂	6.92	17.9	29.78	49.98	85.88	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0	4.27	0
平均粒径 (μm)	3.9	4	5.82	9.21	112.7	13.1	-
比表面積 (m ² /g)	118.3	201.7	172.7	173.8	115	387.9	87
中央細孔径 (nm)	9.34	5.62	5	7.17	8.11	2.58	5.6
X線回折 ピーク							
ZrO ₂	あり	なし	なし	なし	なし	なし	あり
TiO ₂	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし
SiO ₂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
転化率							
4時間後	33%	55%	51%	53%	40%	54%	14%
20時間後	28%	48%	43%	45%	36%	56%	10%

実施例 2

- 触媒として用いた第一稀元素化学株式会社製の複合酸化物の性状を表 2 にまとめる。また、比較のために、酸化ジルコニウム粉末（英国 M E L 社製試薬）を 400℃で2時間空気中で焼成したもの（Z-1）を用いた。なお、X線回折ピークの有無は、理学電子製 RAD-1C（CuKα、管電圧 30 kV、管電流 20 mA）でスキャン速度 4°/分、スキャン幅 0.02°で回折ピークが検出限界を超えるピークが検出されたかの有無で決定した。検出限界を超えるピークがない場合、または、焼成した酸化ジルコニウム粉末（Z-1）のピーク強度を 100 として、2 以下のピークしかない場合は、ピークはないとした。また、結晶化温度の測定のための熱天秤-示差熱分析（TG-DTA）は、マックスサイエンス製（TG-DTA 2000S）で、空気流通下、昇温速度 20℃/分、室温から

製 (TG-DTA2000S) で、空気流通下、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、室温から 1500°C まで昇温した。

- これらの酸化物を触媒とし触媒 4 g を、上下方向長さ 50 cm 、内径 1 cm の固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油 (関東化学製) とアルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後 20 時間の時点で測定した。反応条件は、大気圧下、反応温度: 200°C または 250°C 、大豆油の原料流量: $3.0\text{ g}/\text{時}$ 、メタノールの原料流量: $4.4\text{ g}/\text{時}$ 、WHSV: $1.85/\text{時}$ とした。

- エステル交換反応の実験結果を表 2 に示す。非晶質ジルコニウム酸化物を含む複合酸化物触媒を用いた実施例を示す、実験例 8 ~ 10 の場合に高い転化率であることがわかる。

表 2

実験例	8	9	10	7
酸化物番号	K-1407	E-1565	E-1565	Z-1
組成(重量%)				
ZrO_2	91.3	95.8	95.8	100
PO_4	8.7	0.0	0.0	0.0
Al_2O_3	0.0	4.2	4.2	0.0
平均粒径 (μm)	22.5	4.9	4.9	-
比表面積 (m^2/g)	131	197	197	87
中央細孔径 (nm)	-	-	-	5.6
X線回折ピーク	なし	なし	なし	あり
結晶化温度	745°C	626°C	626°C	既結晶化
反応温度	250	200	250	200
転化率(20 時間後)	83%	59%	80%	10%

15 実施例 3

触媒として用いた第一稀元素化学株式会社製の複合酸化物の性状を表 3 にまとめる。また、比較のために、酸化ジルコニウム粉末 (英国 MEL 社製試薬) を 400°C で 2 時間空気中で焼成したもの (Z-1) を用いた。なお、X線回折ピークの有無は、理学電子製 RAD-1C ($\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 30 kV 、管電流 20

mA) でスキャン速度 $4^{\circ}/\text{分}$ 、スキャン幅 0.02° で回折ピークが検出限界を超えるピークが検出されたかの有無で決定した。検出限界を超えるピークがない場合、または、焼成した酸化ジルコニウム粉末 (Z-1) のピーク強度を 100 として、2 以下のピークしかない場合は、ピークはないとした。また、結晶化

5 温度の測定のための熱天秤ー示差熱分析 (TG-DTA) は、マックサイエンス製 (TG-DTA 2000S) で、空気流通下、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、室温から 1500°C まで昇温した。

これらの酸化物を触媒とし触媒 4 g を、上下方向長さ 50 cm、内径 1 cm の固定床流通式反応器中に充填し、原料エステルとして大豆油 (関東化学製) とア

10 ルコールとしてメタノールを上端から導入し、下端出口での大豆油の転化率をガスクロマトグラフィーにより、実験開始後 20～48 時間の時点で測定した。反応条件は、反応圧力：大気圧下、1.0 MPa、2.0 MPa、または 3.0 MPa、反応温度： 200°C ～ 250°C 、大豆油の原料流量： $3.0\text{ g}/\text{時}$ 、メタノールの原料流量： $4.4\text{ g}/\text{時}$ 、WHSV： $1.85/\text{時}$ とした。

15 エステル交換反応の実験結果を表 3 に示す。非晶質ジルコニウム酸化物を含む複合酸化物触媒を用いた実施例を示す、実験例 11～23 の場合に高い転化率であることがわかる。実験例 18～23 のうち、実験例 18、22 は酸化チタンが他の実験例に比べてやや少ないか、または多いことにより、転化率がやや低い。

表 3

実験例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	7
酸化物番号	E-1565	E-1565	K-1570	K-1570	K-1570	K-1570	K-1570	I-1454	D-1564	D-1455	D-1514	D-1515	I-1457	Z-1
組成(重量%)														
ZrO ₂	95.8	95.8	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	93.1	82.1	70.2	50.0	14.1	95.7	100.0
PO ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	4.2	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	17.9	29.8	50.0	85.9	0.0	0.0
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.3	0.0
平均粒径 (μm)	4.9	4.9	160.7	160.7	160.7	160.7	160.7	3.9	4.0	5.8	9.2	112.7	13.1	-
比表面積 (m ² /g)	197	197	179	179	179	179	179	118	202	173	174	115	388	87
中央細孔径 (nm)	3.9	3.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	9.3	5.6	5.0	7.2	8.1	2.6	5.6
X線回折ピーク														
ZrO ₂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	あり
PO ₄	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
Al ₂ O ₃	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
TiO ₂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし
SiO ₂	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
結晶化温度 (°C)	626	626	642	642	642	642	642	759	605	576	600	725	559	既結晶 化
反応温度 (°C)	200	250	250	250	250	230	210	200	200	200	200	200	200	200
反応圧力 (MPa)	大気圧		1.0	2.0	3.0	3.0	3.0	大気圧						
転化率(%) (反応時間)	59 (20h)	80 (20h)	97 (29h)	98 (25h)	98 (22h)	99 (22h)	93 (46h)	28 (20h)	48 (20h)	43 (20h)	45 (20h)	36 (20h)	56 (20h)	10 (20h)

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、常圧程度の圧力下で、短時間にエステル交換反応を進行することができ、かつ、生成物と触媒の分離も容易である。したがって、目的とする
- 5 エステルを効率よく生産することが可能となる。

請求の範囲

1. 原料エステルとアルコールを、(A) 非晶質ジルコニウム酸化物と、(B) I I I 族元素の酸化物、V 族元素の酸化物、および／またはジルコニウム、ハフ
5 ニウム以外の I V 族元素の酸化物を含む触媒に接触させることによるエステル交
換反応によるエステルの製造方法。
2. 液相状態の原料エステルと気相状態のアルコールを、前記 (A)、(B) 成
分を含む固体酸触媒に接触させる請求項 1 記載のエステルの製造方法。
3. 原料エステルが油脂類であり、アルコールがメタノールまたはエタノール
10 である請求項 1 記載のエステルの製造方法。
4. 触媒中の非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が 40～90 重量%であり、
I V 族元素の酸化物の含有量が 60～10 重量%の酸化チタンである請求項 1 記
載のエステルの製造方法。
5. 触媒中の非晶質ジルコニウム酸化物の含有量が 90～98 重量%であり、
15 I V 族元素の酸化物の含有量が 10～2 重量%の酸化珪素である請求項 1 記載の
エステルの製造方法。
6. I I I 族元素と V 族元素の酸化物の合計の含有量が元素換算でジルコニウ
ム元素重量に対し 0.5 重量%以上であり、非晶質ジルコニウム酸化物の含有量
が触媒重量に対し 10～99 重量%である請求項 1 記載のエステルの製造方法。
- 20 7. 非晶質ジルコニウム酸化物の結晶化温度が 450℃以上である請求項 1 記
載のエステルの製造方法。
8. 触媒中の I I I 族元素の酸化物がアルミニウム酸化物であり、アルミニウ
ム酸化物の含有量がジルコニウム元素重量に対して、元素換算で 40～1 重量%
である請求項 1 記載のエステルの製造方法。
- 25 9. 触媒中の V 族元素の酸化物がりん酸化物であり、りん酸化物の含有量が、
ジルコニウム元素重量に対して、元素換算で 8～0.8 重量%である請求項 1 記
載のエステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009250.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C67/03, C07C69/24, B01J21/06, B01J21/08, B01J27/18,
B01J37/08//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C67/03, C07C69/24, B01J21/06, B01J21/08, B01J27/18,
B01J37/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-173103 A (Engelhard De Meern B.V.), 11 July, 1995 (11.07.95), & US 5508457 A & EP 623581 A2	1-4, 7 1-3, 5-9
Y	JP 2001-17862 A (Kao Corp.), 23 January, 2001 (23.01.01), & US 2002/0010359 A1	1, 3, 6-9
Y	JP 6-313188 A (Kao Corp.), 08 November, 1994 (08.11.94), (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 2001-253714 A (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 18 September, 2001 (18.09.01), (Family: none)	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2004 (29.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 07C 67/03, C07C 69/24, B01J 21/06, B01J 21/08, B01J 27/18, B01J 37/08 // C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 07C 67/03, C07C 69/24, B01J 21/06, B01J 21/08, B01J 27/18, B01J 37/08, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-173103 A (エンゲルハート・デ・メルン・ビー・ブイ.) 1995.07.11 & US 5508457 A & EP 623581 A2	1-4, 7 1-3, 5-9
Y	JP 2001-17862 A (花王株式会社) 2001.01.23 & US 2002/0010359 A1	1, 3, 6-9
Y	JP 6-313188 A (花王株式会社) 1994.11.08 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
Y	JP 2001-253714 A (第一稀元素化学工業株式会社) 2001.09.18 (ファミリーなし)	7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.10.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4H

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3441